

andern Lichtfeldern. Es bewährt sich dadurch die Bemerkung des Herrn Wilhelm Wertheim ¹⁾, dass die Grösse der Pupille einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Erscheinung ausüben dürfte. Die Ringe wären nun in der That durch einen zarten Schatteneindruck hervorgebracht und zwar der mittlere helle Theil als Bild der Pupille selbst umgeben von Zerstreuungssäumen, von welchen die den am wenigsten brechbaren Farben angehörigen, dem rothen Ende des Spectrums entsprechend den hellen Raum umgeben, gerade wie bei jeder der einzelnen Öffnungen des optischen Schachbrettmusters. Die Pupille wirkt dann gerade so als ob man eine solche Öffnung bis hinter die Hornhaut in das Auge versenkt hätte. Jenseits des Ringes ist der Farbeindruck eben durch die Entfernung von der Seh-Axe verwischt und dadurch gleichförmig schwächer. Die Ringe erscheinen daher am deutlichsten im Violett und im Blau.

Vorträge.

Untersuchung des Fettes des Kopfes des Pottwalls (Physeter macrocephalus, Shaw).

Von P. Gotthard Hofstädter.

Das Fett, das unter dem Namen Wallrath im Handel sich findet, stammt bekanntermassen aus besonderen Höhlen im Kopfe mehrerer Cetaceen. Während des Lebens flüssig, gesteht es nach dem Tode dieser Thiere ganz krystallinisch. Das die Krystalle umhüllende Öl wird gewöhnlich theils durch Filtration, theils durch Behandeln mit schwacher Kalilauge entfernt und das rückständige feste Fett als Wallrath verkauft.

So vielfach das reine Wallrathfett selbst und die daraus abstammenden Körper Gegenstand chemischer Untersuchungen waren, so ist doch wenig über das flüssige Fett bekannt, aus welchem der Wallrath herauskrystallisirt. Chevreul hat dasselbe vom *Delphinus globiceps* untersucht und darin ausser Cetin, Olein und Phocenin noch riechende und färbende Körper gefunden, welche aber keiner genaueren Untersuchung unterzogen wurden. Es bietet sich eben

¹⁾ Sitzungsberichte a. a. O. 1852. Bd. 9. S. 247.

nicht leicht Gelegenheit dar, von einer Cetacee das unveränderte Fett zu erhalten.

Die bei Citta nuova in der Nähe von Triest im letzten Sommer gestrandeten Pottwalle ¹⁾ boten eine solche Gelegenheit dar. Herr Custos Heckel hatte die Güte ein Paar Pfunde des Fettes zu sammeln, wie es aus dem Hinterhauptsloche eines Kopfes eines der Pottwalle ausfloss, welcher der Sonnenwärme ausgesetzt war. Im Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher habe ich dasselbe einer näheren Untersuchung unterzogen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Das Fett stellte eine dunkelröthlichbraune, breiartige Masse dar, in der bald sich ausscheidendes festes Fett in Form von krystallinischen Schüppchen erkennbar war. Dasselbe wurde im Wasserbade umgeschmolzen und filtrirt, um es von den anhängenden mechanischen Unreinigkeiten zu befreien. Längere Zeit bei Abschluss der Luft in einem Glasgefässe in der Zimmerwärme stehen gelassen, schied sich eine reichliche Menge perlmutterglänzender Schüppchen und Blättchen ab und sammelte sich am Boden des Gefässes. Um das flüssige Fett von dem festen vorläufig zu trennen, wurde die ganze Masse in einen oben zugedeckten Glastrichter gegeben, das abfließende flüssige in einem untergestellten Glase gesammelt und vor dem Zutritte der Luft geschützt, aufbewahrt. Der Trichter stand nahe dem mässig geheizten Ofen. Das abgeflossene dunkelrothbraune flüssige Fett setzte nochmals festes Fett ab, als dasselbe längere Zeit der Temperatur der äusseren Luft ausgesetzt war. Bevor noch im Trichter alles flüssige abgeflossen war, wurde zu einem Versuche eine Quantität von 3—4 Lothen des festen Fettes von den oberen schon ziemlich vom flüssigen Fette befreiten Schichten abgenommen und zwischen Papier gepresst, das Ganze sodann zweimal im Wasser umgeschmolzen, abermals heftig gepresst und während eines Tages in der Presse gelassen, um die Aufsaugung des flüssigen Fettes so viel wie möglich zu erzielen. Der aus dem Papiere genommene Fettkuchen, der nur wenig flüssiges Fett an das Papier abgegeben hatte, wurde geschmolzen und davon vorläufig der Schmelzpunkt genommen, welcher 50° C. war. Dieses Fett wurde nun wohl

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, mathem.-naturw. Cl. Bd. XI, S. 768.

getrocknet in kochendem Äther gelöst; die heisse Lösung, rasch filtrirt, schied beim Erkalten schöne grosse perlmutterglänzende weisse Blättchen ab. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Äther wohl gewaschen, hierauf rasch in der Kälte gepresst, und um den Äther zu vertreiben, im Wasser längere Zeit gekocht, und davon der Schmelzpunkt genommen, der nun bei 53.5° C., der Erstarrungspunkt bei 50.5° C. lag. Nochmals in Äther gelöst, umkrystallisirt und geschmolzen, stieg der Schmelzpunkt bis 54.5° C. Die Eigenschaften dieses festen Fettes dem Ansehen sowohl als dem übrigen Verhalten nach stimmten so vollkommen mit denen des Wallrathes überein, dass eine Elementar-Analyse überflüssig schien. Der Schmelzpunkt stimmt nicht mit dem von Chevreul angegebenen von 49° C., es hat aber schon Heintz durch Umkrystallisiren aus Äther bei 55.5° C. schmelzenden Wallrath erhalten ¹⁾.

Nun wurde die Untersuchung des flüssigen Fettes vorgenommen, das sich von selbst vom Wallrathe in der Zimmerwärme getrennt hatte. Dass dasselbe noch eine bedeutende Menge Wallrath gelöst enthielt, zeigte sich, da es einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt, fast gänzlich zu einer festen lichtbraunen Masse erstarrte. Dieses flüssige Fett wurde nun mit frisch bereiteter Kali-Lauge im Überschusse in der Destillirblase 3 volle Tage bei gelinder Wärme erhitzt, das Destillat aufgefangen und zu einer weiteren Untersuchung aufbewahrt. Am dritten Tage, nachdem sich eine schmierige, bräunlich gefärbte Seife abgeschieden hatte, wurde nach Wegnahme des Helmes längere Zeit heftig gekocht, bis die anfangs sehr stark schäumende Seife anfang ruhig zu kochen, dieselbe dann mit Kochsalz ausgesalzen, gekocht und erkalten gelassen. Die halbflüssige Seife wurde abgeschöpft, die Mutterlauge filtrirt und für eine spätere Untersuchung auf etwaigen Glycerin-Gehalt aufbewahrt.

Die ganze Menge der erhaltenen Seife wurde, um sie zu reinigen, in kochendem Alkohol gelöst und die heisse Lösung filtrirt. Von der alkoholischen Lösung der Seife wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, die milchige Seifenlösung mit Ammoniak versetzt und mit essigsauerm Bleioxyd in der Kälte gefällt. Der flockig zusammengeballte Niederschlag des Bleisalzes wurde durch Decantiren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und durch

¹⁾ Poggendorff, 84. 232.

Liegen auf Fliesspapier getrocknet. Der getrocknete Niederschlag des Bleisalzes wurde in einem Kolben lange Zeit mit kaltem Äther digerirt und geschüttelt und hierauf in lange cylindrische Gläser vertheilt. Das ölsäure Bleioxyd in Äther gelöst schied sich von dem zu Boden sinkenden, die festen Säuren enthaltenden, Bleisalze gut ab. Die ätherische Lösung des ölsäuren Bleioxyds wurde aus den Gefässen mit der Pipette sorgfältig abgezogen und angesammelt und das am Boden ungelöst bleibende Bleisalz mehrmals noch mit Äther ausgezogen.

Von der angesammelten Lösung des ölsäuren Bleioxydes in Äther wurde der überflüssige Äther zum Theile abdestillirt, das Bleisalz mit Salzsäure zerlegt, die ätherische Lösung der Ölsäure hierauf mit Ammoniak versetzt und mit Chlorbarium in ein Barytsalz verwandelt. Dieser ölsäure Baryt wurde nun auf dem Filter gesammelt und sorgfältig gewaschen, hierbei verlor er bei dem unvermeidlichen Zutritte der Luft rasch seine flockige Consistenz und weisse Farbe, ballte sich zusammen und erschien von aussen bräunlich gefärbt. Nachdem er gehörig gewaschen und im Vacuo getrocknet war, wurde er, um das anhängende Wallrath und Äthol zu entfernen, mit kaltem Äther so lange geschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm, hierauf mit Alkohol von 93 % ausgekocht und die Lösung noch kochend heiss filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung fiel beim Abkühlen der gereinigte ölsäure Baryt als ein weisses Pulver heraus. Derselbe wurde sorgfältig bei Abschluss der Luft filtrirt, wohl mit Alkohol gewaschen und sogleich unter die Luftpumpe zum Trocknen gegeben. Da auch bei längerem Kochen der Alkohol nur stets wenig löste, so wurde dieses Verfahren oft wiederholt und zwar so lange, bis der kochende Alkohol nichts mehr löste und im Kolben nur mehr eine dunkelbraune, klebrige Masse zurückblieb. Die auf diese Weise nach und nach, nach jedesmaligem Kochen, erhaltenen Mengen des aus dem kochenden Alkohol krystallisirenden unveränderten Barytsalzes wurden angesammelt und stets im Vacuo getrocknet. Der gesammte gereinigte ölsäure Baryt wurde noch einmal in kochendem Alkohol gelöst, in welchem er sich nun schnell bis auf einen unbedeutenden Rückstand löste, abermals aus dem erkaltenden Alkohol krystallisiren gelassen, angesammelt und abermals im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Zum Schlusse wurde er nochmals aus absolutem Alkohol unkrystallisirt. Nachdem er auf diese Weise vollkommen gereinigt war, wurde er der Analyse unterzogen.

Die Atomgewichtsbestimmung ergab nun folgende Resultate:

0.203 Gramme der unter der Luftpumpe vollkommen getrockneten Substanz hinterliessen nach der Verbrennung im Platintiegel:

0.0621 „ kohlelsauren Baryt,

woraus sich als das Atomgewicht des Salzes = 321.5 und 23.80 Procent Baryt ergeben.

0.3227 Gramme der Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

0.7074 „ Kohlensäure und 0.266 Gramme Wasser;

0.3059 „ Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd:

0.6713 „ Kohlensäure und 0.2589 Gramme Wasser.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung des physetölsauren Barytes:

		Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.
32 Äquivalente	Kohlenstoff	= 192	— 59.72	— 59.71	— 59.83
29 „	Wasserstoff	= 29	— 9.02	— 9.16	— 9.36
3 „	Sauerstoff	= 24	— 7.46		
1 „	Baryumoxyd	= 76.5	— 23.79	— 23.80	
1 Äquivalente physetölsaurer Baryt		= 321.5		— 100.00	

Die aus diesen Resultaten berechnete Zusammensetzung des Salzes ist somit in der Formel: $C_{32} H_{29} O_3 + Ba O$ gegeben und berechtigt zur Annahme, dass in diesem aus dem Fette des *Physeter macrocephalus* dargestellten Salze der Baryt an eine bis jetzt unbekannte, der gewöhnlichen Ölsäure homologe um 4 Äquivalente Kohlenwasserstoff weniger enthaltende Säure, von der Formel: $C_{32} H_{29} O_3 + HO$ gebunden ist, welche ich „Physetölsäure“ nenne.

Aus einem Theile des noch rückständigen Salzes wurde nun die Säure durch Kochen mit Weinsäure abgeschieden.

Die Physetölsäure ist farb- und geruchlos, ihr Schmelzpunkt liegt bei 30° C., ihr Erstarrungspunkt bei 28° C. Im Trockenapparate bei 100° C. erwärmt, verändert sie sich, nimmt Sauerstoff auf, wird gelblich gefärbt und thranig riechend und hatte dann einen Schmelzpunkt von 26.5° C. angenommen. Längere Zeit der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt, scheint sie sich nicht in eine Elaidinsäure zu verwandeln. Doch war aus Mangel an Material dieser Versuch mit einer

so kleinen Menge Substanz angestellt, dass ich ihn nicht als vollkommen entscheidend halten kann. Bei der trockenen Destillation liefert sie keine Fettsäure.

Es ist nicht zu läugnen, dass der hohe Schmelzpunkt dieser Ölsäure der gewöhnlichen Vorstellung einer Ölsäure nicht entspricht; die gewöhnliche Ölsäure schmilzt bei 14° C.; die Phytetölsäure, welche homolog zu ihr ist und 4 Äquivalente Kohlenstoff und Wasserstoff weniger enthält, sollte dem Erwarten nach auch einen niedrigeren Schmelzpunkt haben. Allein ihre Zusammensetzung, die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, ranzig und flüssig zu werden, stimmt mit den Eigenschaften einer Ölsäure überein.

Ansser dem reinen phytetölsauren Baryt blieb bei weitem die grössere Menge des Barytsalzes, in Alkohol sehr schwer löslich, als eine braune schmierige Masse zurück. Es war nicht zu vermuthen, dass eine Elementar-Analyse derselben von wissenschaftlichem Interesse wäre; ich habe daher durch Chlorwasserstoffsäure die offenbar veränderte Ölsäure als eine braune, dickliche, nach Thran riechende, saure Flüssigkeit abgeschieden und der trockenen Destillation unterzogen. Beim Auskochen des Destillates mit Wasser schied sich keine Fettsäure (Brenzölsäure) ab.

Nun wurde noch das, die festen, fetten Säuren enthaltende Bleisalz, nachdem es mit Äther gehörig digerirt war und letzterer nichts mehr aufnahm, untersucht. Das Salz wurde mit Alkohol versetzt und die Säuren mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, der Alkohol verdampft und von den Säuren der Schmelzpunkt genommen; derselbe lag bei 51° C. Nach öfterem Umkrystallisiren derselben in Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert; allein diese festen Säuren sind in so geringer Menge vorhanden und die erhaltene Ausbeute war so gering, dass weitere Untersuchungen unmöglich wurden.

Es blieb noch das bei der Verseifung des Fettes in die Destillirblase übergegangene Destillat zu untersuchen übrig. Dasselbe reagierte schwach alkalisch, wurde mit Chlorwasserstoffsäure schwach übersäuert und hierauf im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die kleine Menge der erhaltenen ammoniakalischen Salze wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt, das Filtrat verdampft, wieder mit absolutem Alkohol ausgezogen und so mehrmals fortgeführt. Die so gereinigte Salzmasse wurde mit Kalilauge versetzt, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Häringslache zeigte. Es lässt

sich hieraus auf das Vorhandensein einer kleinen Menge von Trimethylamin schliessen.

Die Flüssigkeit, welche bei der Abscheidung der Seife durch Koehsalz zurückblieb, wurde auf Glycerin versucht.

Sie wurde eingedampft, erkalten gelassen, von den herauskrystallisirten Salzen durch Abgiessen getrennt, neuerdings eingedampft und zuletzt mit Schwefelsäure neutralisirt. Es schied sich eine reichliche Menge einer öligen stark riechenden Säure ab, welche alle Eigenschaften der Valeriansäure trug. Die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure wurde wieder mit Kalk weggenommen, und das Glycerin zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Ich erhielt auf diese Weise nur eine sehr kleine Menge von Glycerin, an welchem sich jedoch alle charakteristischen Eigenschaften desselben, selbst die Zerlegung in Acrolein bei der trockenen Destillation nachweisen liessen.

Die eben beschriebenen Versuche zeigen also, dass das Fett des *Physeter macrocephalus* der Hauptmasse nach aus Wallrath besteht, dass das flüssige Fett eine neue Ölsäure, die Physetölsäure ($C_{32} H_{30} O_4$) eine kleine Menge einer festen fetten Säure, Valeriansäure und Glycerin, das beigemischte Ammoniak aber kleine Mengen von Trimethylamin enthalte.

Über die Ursache des plötzlichen Erstarrens übersättigter Salzlösungen unter gewissen Umständen.

Von A. Lieben,

Hörer der Technik.

(Vorgelegt von dem w. M., Prof. A. Schrötter.)

Es ist eine schon lang bekannte Thatsache, dass gesättigte Lösungen mancher Salze weit unter die Temperatur, bei der sie gesättigt wurden, abgekühlt werden können, ohne dass die Salze herauskrystallisiren, dass dies aber durch äussere Veranlassungen oft plötzlich herbeigeführt wird. In hohem Grade kommt dieses Verhalten einer übersättigten Glaubersalzlösung zu.

Die plötzliche Krystallisation wird eingeleitet durch einen in die übersättigte Lösung getauchten festen Körper oder auch durch Berührung mit der freien Luft, wozu jedoch, nach den jetzigen Angaben, meist noch Bewegung der Flüssigkeit erforderlich ist.